

PCT

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C08F 293/00, B29D 7/00</b>		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 97/27233</b>  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>31. Juli 1997 (31.07.97)</b>
(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP97/00279</b>		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: <b>22. Januar 1997 (22.01.97)</b>		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(30) Prioritätsdaten: 196 02 540.0 25. Januar 1996 (25.01.96) DE 196 26 838.9 4. Juli 1996 (04.07.96) DE 196 28 834.7 17. Juli 1996 (17.07.96) DE			
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE)</b>			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): <b>FISCHER, Michael [DE/DE]; Pater-Baroffio-Weg 29, D-67071 Ludwigshafen (DE). KOCH, Jürgen [DE/DE]; Mainstrasse 5, D-67141 Neuhofen (DE).</b>			
(74) Gemeinsamer Vertreter: <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE)</b>			

(54) Title: **BLOCK COPOLYMERS**

(54) Bezeichnung: **BLOCKCOPOLYMERE**

(57) Abstract

The invention relates to block copolymers obtainable by reaction of: A) monomers selected from the group comprising styrene,  $\alpha$ -methyl styrene, acryl nitrile, methacryl nitrile, methyl methacrylate and maleic acid anhydride, to form blocks A with a glass transition temperature  $T_g$  of above 0 °C; and B) monomers selected from the group comprising n-butylacrylate, methylacrylate and 2-ethylhexylacrylate, to form blocks B with a glass transition temperature  $T_g$  of below 0 °C. The reaction is carried out at a temperature between 100 and 160 °C in the presence of radical initiators and N-oxyl radicals.

(57) Zusammenfassung

Blockcopolymer, erhältlich durch Umsetzung von: A) Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat und Maleinsäureanhydrid, zu Blöcken A mit einer Glasübergangstemperatur  $T_g$  von größer als 0 °C; und B) Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus n-Butylacrylat, Methylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, zu Blöcken B mit einer Glasübergangstemperatur  $T_g$  von kleiner als 0 °C bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 160 °C in Gegenwart von Radikalstartern und N-Oxyl-Radikalen.

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LJ	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

## Blockcopolymere

## Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Blockcopolymere, erhältlich durch Umsetzung von

10 A) Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat und Maleinsäureanhydrid, zu Blöcken A mit einer Glasübergangstemperatur  $T_g$  von größer als  $0^\circ\text{C}$

und

15

B) Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus n-Butylacrylat, Methylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, zu Blöcken B mit einer Glasübergangstemperatur  $T_g$  von kleiner als  $0^\circ\text{C}$

20 bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis  $160^\circ\text{C}$  in Gegenwart von Radikalstartern und N-Oxyl-Radikalen.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung Verfahren zur Herstellung solcher Blockcopolymere, deren Verwendung zur Herstellung von transparenten oder translucenten Folien und Formkörpern sowie die daraus erhältlichen transparenten oder translucenten Folien und Formkörpern.

Aus der US-A 5,322,912 sind Verfahren zur Herstellung von Styrol-30 homopolymerisaten und Copolymerisaten mit Myrcen bekannt.

Die US-A 5,412,047 beschreibt Verfahren zur Herstellung von Homopolymerisaten aus n-Butylacrylat.

35 Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Blockcopolymere zur Verfügung zu stellen, die sich durch eine enge Molekulargewichtsverteilung und durch erhöhte Reißdehnung bei guten Rückstelleigenschaften auszeichnen und die zur Herstellung von transparenten oder translucenten Folien und Formkörpern geeignet sind, die zudem eine erhöhte Witterungsbeständigkeit aufweisen.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Blockcopolymere gefunden.

Weiterhin wurden Verfahren zur Herstellung solcher Blockcopolymere, deren Verwendung zur Herstellung von transparenten oder translucenten Folien und Formkörper sowie die daraus erhältlichen transparenten oder translucenten Folien und Formkörper ge-  
5 funden.

Als Monomere A) werden solche eingesetzt, die Blöcke A mit einer Glasübergangstemperatur von größer als 0°C bilden, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Acrylnitril,  
10 Methacrylnitril, Methylmethacrylat und Maleinsäureanhydrid, bevorzugt Styrol, Acrylnitril und Methylmethacrylat.

Die Monomeren A) werden bevorzugt in einer Menge von 10 bis 90 Gew.-% eingesetzt, insbesondere von 20 bis 80 Gew.-%.

15

Es können auch verschiedene Monomere A) eingesetzt werden.

Als Monomere B) werden solche eingesetzt, die Blöcke B mit einer Glasübergangstemperatur von kleiner als 0°C bilden, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus n-Butylacrylat, Methylacrylat und  
20 2-Ethylhexylacrylat, bevorzugt n-Butylacrylat.

Die Monomeren B) werden bevorzugt in einer Menge von 10 bis 90 Gew.-% eingesetzt, insbesondere von 20 bis 80 Gew.-%, wobei  
25 die Summe der Mengen der Monomeren A) und B) 100 Gew.-% ergibt.

Besonders bevorzugte Blockcopolymere sind solche, die aus Styrol oder Acrylnitril oder deren Mischungen sowie n-Butylacrylat aufgebaut sind oder aus Methylmethacrylat sowie n-Butylacrylat.

30

Es können auch verschiedene Monomere B) eingesetzt werden.

Die Monomeren A) bauen einen Block A auf, die Monomeren B) einen Block B; die Blockcopolymere können Zweiblockcopolymere oder auch  
35 Dreiblockcopolymere sein, sie sind vorzugsweise unvernetzt und können linear aufgebaut sein, beispielsweise A-B, A-B-A, B-A-B oder  $(A-B)_n$ , sternförmig, beispielsweise  $A(B)_n$ ,  $B(A)_n$  oder  $(A)_n-B-A-(B)_m$ , dendrimer, beispielsweise  $((A)_n-B)_m A$ ,  $((B)_n-A)_m B$ ,  $((A)_m-B)_n A$  oder  $((B)_m-A)_n B$  oder kammförmig, beispielsweise  
40  $((A)_n-A(B))_q$  oder  $((B)_n-B(A))_q$ , wobei m, n und p ganze Zahlen von 1 bis 5 bedeuten und q eine ganze Zahl von 0 bis 1000.

Die Blöcke A und B weisen jeweils bevorzugt ein Molekulargewicht  $M_w$  (Gewichtsmittel) im Bereich von 1000 bis 250 000 auf und  
45 die Blöcke A und B sind miteinander nicht verträglich.

Die Blockcopolymere weisen bevorzugt eine Molekulargewichtsverteilung  $M_w/M_n$  ( $M_n$  = Zahlenmittel) von kleiner als 3, insbesondere von kleiner als 2 auf. Die einzelnen Blöcke A und B weisen ebenfalls bevorzugt eine Molekulargewichtsverteilung  $M_w/M_n$  von kleiner 5 als 3, insbesondere von kleiner als 2 auf.

Besonders geeignet sind Dreiblockpolymere des Typs A-B-A oder B-A-B mit einer Mischung aus 65 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 80 Gew.-%, Styrol und 15 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 10 30 Gew.-%, Acrylnitril als Monomer A und 50 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 100 Gew.-% n-Butylacrylat und 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer Monomerer aus der Gruppe Acrylnitril, olefinische Diene wie Butadien,  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäuren wie Acrylsäure oder Methacrylsäure sowie 15 Ester solcher Carbonsäuren insbesondere von  $C_1-C_{10}$ -Alkanolen als Monomer B, wobei das Molekulargewicht  $M_w$  der Blöcke A und B unabhängig voneinander jeweils 5000 bis 10 000, vorzugsweise 30 000 bis 70 000, beträgt, wie Dreiblockpolymere des Typs A-B-A mit einer Mischung aus 75 Gew.-% Styrol und 25 Gew.-% Acrylnitril als 20 Monomer A und n-Butylacrylat als Monomer B, wobei das Molekulargewicht  $M_w$  der Blöcke A und B jeweils 50 000 beträgt.

Die erfundungsgemäßen Blockcopolymere werden so hergestellt, daß man die Monomeren A) und B) bei einer Temperatur im Bereich von 25 100 bis 160°C, vorzugsweise von 130 bis 160°C in Gegenwart von Radikalstartern und N-Oxyl-Radikalen umsetzt.

Die eingesetzten Radikalstarter sind an sich bekannt und beispielsweise in Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie, 30 4. Auflage, Band 15, Seite 187, beschrieben. Je nach Polymerisationsmethode können wasserunlösliche oder wasserlösliche Radikalstarter eingesetzt werden. Besonders geeignet sind Peroxide wie Dibenzoylperoxid und Cumolhydroperoxid, Azoverbindungen wie Azo-diisobutyronitril, Persulfate wie Kaliumperoxodisulfat, aber auch 35 Redox-Radikalstarter. Es können auch Mischungen verschiedener Radikalstarter eingesetzt werden.

Die molare Menge an Radikalstarter kann  $10^{-6}$  bis 1 mol/l, vorzugsweise  $10^{-4}$  bis  $10^{-1}$  mol/l betragen und richtet sich in bekannter 40 Weise nach dem gewünschten Molekulargewicht des Polymerisats.

Als N-Oxyl-Radikale können solche eingesetzt werden, wie in der US-A 5,322,912, der US-A 4,581,429 und der US-A 5,412,047 beschrieben. Bevorzugt sind 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy 45 (TEMPO), 4-Oxo-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (4-Oxo-TEMPO), 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy, 2,2,5,5-tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy, 3-Carboxy-2,2,5,5-tetra-

methyl-pyrrolidinyloxy und Di-tert.-butylnitroxid.  
2,6-Diphenyl-2,6-dimethyl-1-piperidinyloxy sowie  
2,5-Diphenyl-2,5-dimethyl-1-pyrrolidinyloxy können ebenfalls ein-  
gesetzt werden. Mischungen verschiedener N-Oxyl-Radikale können  
5 auch eingesetzt werden.

Das molare Verhältnis zwischen dem N-Oxyl-Radikal und dem  
Radikalstarter liegt vorzugsweise im Bereich von 0,5:1 bis 5:1,  
insbesondere von 0,8:1 bis 4:1.

10

Die Polymerisationsgeschwindigkeit kann in bekannter Weise durch  
Zugabe von organischen Säuren wie Camphersulfonsäure oder p-Tolu-  
olsulfonsäure (US-A 5,322,912) oder durch Zugabe von Dimethyl-  
sulfoxid (US-A 5,412,047) erhöht werden.

15

Die Reaktionsbedingungen sind unkritisch, üblicherweise arbeitet  
man bei Normaldruck, man kann aber auch bei Drücken bis zu 30 bar  
arbeiten. Die Reaktionszeiten wählt man vorzugsweise so, daß man  
polymerisiert, bis das gewünschte Molekulargewicht erreicht wird,  
20 beispielsweise 1 Stunde bis 6 Tage.

Vorzugsweise wird in Masse polymerisiert, man kann aber auch an-  
dere Polymerisationsverfahren wie Lösungs-, Suspensions- oder  
Emulsionsverfahren anwenden.

25

Man kann auch so vorgehen, daß man entweder die Monomere A) oder  
die Monomere B) mit dem Radikalstarter und dem N-Oxyl-Radikal um-  
setzt und so einen Block A oder B herstellt, diesen gegebenen-  
falls isoliert und dann die Monomere B) oder A) zugibt. Vorteil-  
30 haft bei dieser Methode ist, daß die zuerst hergestellten Blöcke  
ohne Aktivitätsverlust gelagert werden können. Die Polymerisation  
der zuerst hergestellten Blöcke mit den anderen Monomeren kann in  
Lösung, Masse, Emulsion oder Suspension erfolgen. Kombinierte  
Verfahren wie Masse/Lösung, Lösung/Fällung, Masse/Suspension oder  
35 Masse/Emulsion sind ebenfalls anwendbar. Die Blockbildung kann  
auch in der Schmelze erfolgen, beispielsweise durch Extrusion.  
Bei diesen Verfahren müssen keine weiteren Mengen an Radikal-  
starter oder N-Oxyl-Radikalen zugegeben werden.

40 Die erfindungsgemäßen Blockcopolymere können noch 0 bis  
50 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Gewichtsprozente an A) und  
B), an faser- oder teilchenförmigen Zusatzstoffen enthalten.

45

## 5

Dies können beispielsweise Glasfasern, Flammenschutzmittel, Stabilisatoren und Oxidationsverzögerer, Mittel gegen Wärmezersetzung oder Zersetzung durch ultraviolettes Licht, Gleit- und Entformungsmittel, Farbstoffe und Pigmente oder Weichmacher sein.

5

Es können Glasfasern aus E, A oder C-Glas verwendet werden. Meist sind die Glasfasern mit einer Schichte und einem Haftvermittler ausgerüstet. Der Durchmesser der Glasfasern liegt im allgemeinen zwischen 6 und 20  $\mu\text{m}$ . Es können sowohl Endlosfasern (rovings) als 10 auch Schnittglasfasern mit einer Länge von 1 bis 10 mm, bevorzugt von 3 bis 6 mm, eingearbeitet werden.

Pigmente und Farbstoffe sind allgemein in Mengen bis zu 6, bevorzugt von 0,5 bis 5 und insbesondere von 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen 15 auf die Monomeren A) und B), enthalten.

Die Pigmente zur Einfärbung von Thermoplasten sind allgemein bekannt, siehe z.B. R. Gächter und H. Müller, Taschenbuch der Kunststoffadditive, Carl Hanser Verlag, 1983, S. 494 bis 510. Als 20 erste bevorzugte Gruppe von Pigmenten sind Weißpigmente zu nennen wie Zinkoxid, Zinksulfid, Bleiweiß ( $2\text{PbCO}_3\text{Pb(OH)}_2$ ), Lithopone, Antimonweiß und Titandioxid.

Schwarze Farbpigmente, die eingesetzt werden können, sind Eisen-25 oxidschwarz ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), Spinellschwarz ( $\text{Cu}(\text{Cr},\text{Fe})_2\text{O}_4$ ), Manganschwarz (Mischung aus Mangandioxid, Siliciumdioxid und Eisenoxid), Kobaltschwarz und Antimonschwarz sowie besonders bevorzugt Ruß, der meist in Form von Furnace- oder Gasruß eingesetzt wird (siehe hierzu G. Benzing, Pigmente für Anstrichmittel, Expert-Verlag 30 (1988), S. 78 ff).

Selbstverständlich können zur Einstellung bestimmter Farbtöne an-organische Buntpigmente wie Chromoxidgrün oder organische Buntpigmente wie Azopigmente oder Phthalocyanine eingesetzt werden. 35 Derartige Pigmente sind allgemein im Handel üblich.

Oxidationsverzögerer und Wärmestabilisatoren, die den Block-copolymeren gemäß der Erfindung zugesetzt werden können, sind z.B. Halogenide von Metallen der Gruppe I des Periodensystems, 40 z.B. Natrium-, Kalium-, Lithium-Halogenide, gegebenenfalls in Verbindung mit Kupfer-(I)-Halogeniden, z.B. Chloriden, Bromiden oder Iodiden. Die Halogenide, insbesondere die des Kupfers, können auch noch elektronenreiche p-Liganden enthalten. Als Beispiele für derartige Kupferkomplexe seien Cu-Halogenid-Komplexe 45 mit z.B. Triphenylphosphin genannt. Weiterhin können Zinkfluorid oder Zinkchlorid verwendet werden. Ferner sind sterisch gehinderte Phenole, Hydrochinone, substituierte Vertreter dieser

Gruppe, sekundäre aromatische Amine, gegebenenfalls in Verbindung mit phosphorhaltigen Säuren bzw. deren Salze, und Mischungen dieser Verbindungen, vorzugsweise in Konzentrationen bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren A) und B), einsetzbar.

5

Beispiele für UV-Stabilisatoren sind verschiedene substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und Benzophenone, die im allgemeinen in Mengen bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren A) und B) eingesetzt werden.

10

Gleit- und Entformungsmittel, die in der Regel in Mengen bis zu 1 Gew.-% den Blockcopolymeren zugesetzt werden, sind Stearin-säure, Stearylalkohol, Stearinsäurealkylester und -amide sowie Ester des Pentaerythrins mit langkettigen Fettsäuren. Es können 15 auch Salze des Calciums, Zinks oder Aluminiums der Stearin-säure sowie Dialkylketone, z.B. Distearylketon, eingesetzt werden.

Beispiele für Weichmacher sind Dialkylphthalate oder auch polymere Weichmacher, die mit mindestens einem der Monomeren A) oder 20 B) homogen mischbar sein müssen. Die Weichmacher können in Mengen bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren A) und B), den Mischungen zugesetzt werden.

Die Mischungen der Blockcopolymeren mit den Zusatzstoffen können 25 nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, indem man die Komponenten in üblichen Mischvorrichtungen wie Schnecken-extrudern, Brabender-Mühlen oder Banbury-Mühlen mischt und anschließend extrudiert. Nach der Extrusion wird das Extrudat abge-kühlt und zerkleinert.

30

Die erfindungsgemäßen Blockcopolymeren zeichnen sich durch hohe Schlagzähigkeiten, insbesondere bei tiefen Temperaturen aus. Gleichzeitig weisen sie eine hohe Witterungs- und Alterungsbe-ständigkeit auf. Außerdem lassen sie sich gut einfärben und 35 zeichnen sich zudem durch eine Transparenz/Transluzenz aus, was zu excellentem Einfärbbarkeitsverhalten führt. Weiterhin eignen sie sich als Schlagzähmodifizier in thermoplastischen Formmassen.

Sie lassen sich zu Formkörpern oder Folien verarbeiten. Sie kön-40 nen auch beispielsweise mittels bekannter Coextrusionsverfahren in Form von Schichten (bevorzugt in Schichtdicken im Bereich von 100 µm bis 100 mm) auf Oberflächen, bevorzugt auf Thermoplaste wie Styrol-Acrylnitril-Copolymeren, Acrylnitril-Butadien-Styrol-Terpo-lymere (ABS), ASA-Kunststoffe, Polystyrol, schlagzähes Polystyrol 45 (HIPS), schlagzähes Polymethylmethacrylat oder PCV aufgebracht werden. Weiterhin sind Mischungen der Blockcopolymeren mit Ther-moplasten wie Styrol-Acrylnitril-Copolymeren, Polymethylmeth-

7

acrylat, Polystyrol, Polycarbonat, Polyphenylenether, Polyamid, schlagzähmodifiziertem Polystyrol, Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymeren (ABS), Acrylnitril-Styrol-Acrylat-Copolymeren (ASA) oder deren Mischungen möglich, mittels bekannter Spritzguß- und 5 Extrusionsverfahren. Sie können beispielsweise im Automobilsektor, Haushaltsbereich und für Freizeitartikel eingesetzt werden. So können sie z.B. zu Automobilteilen, Straßenschildern, Fensterprofilen, Lampenabdeckungen, Gartenmöbeln, Booten, Surf- brettern oder Kinderspielzeug verarbeitet werden. Die Folien sind 10 für den Verpackungsbereich geeignet und zeichnen sich durch gute Rückstelleigenschaften aus.

15

20

25

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Blockcopolymere, erhältlich durch Umsetzung von

5

A) Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat und Maleinsäureanhydrid, zu Blöcken A mit einer Glasübergangstemperatur  $T_g$  von größer als 0°C

10

und

B) Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus n-Butylacrylat, Methylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, zu Blöcken B mit einer Glasübergangstemperatur  $T_g$  von kleiner als 0°C

15

bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 160°C in Gegenwart von Radikalstartern und N-Oxyl-Radikalen.

20

2. Blockcopolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomeren A) in einer Menge von 10 bis 90 Gew.-% und die Monomeren B) in einer Menge von 10 bis 90 Gew.-% eingesetzt werden.

25

3. Blockcopolymere nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Monomere A) Styrol oder Acrylnitril oder deren Mischungen und als Monomer B) n-Butylacrylat eingesetzt werden.

30

4. Blockcopolymere nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Monomer A) Methylmethacrylat und als Monomer B) n-Butylacrylat eingesetzt werden.

35

5. Verfahren zur Herstellung von Blockcopolymeren gemäß den Verfahrensbedingungen von Anspruch 1.

40

6. Verwendung von Blockcopolymeren gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 zur Herstellung von transparenten oder translucenten Folien und Formkörpern.

45

7. Transparente oder translucente Folien und Formkörper, erhältlich aus Blockcopolymeren gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 als wesentliche Komponente.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 97/00279

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08F293/00 B29D7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	MACROMOLECULES, vol. 27, no. 12, 1994, pages 313119-3124, XP002030237 E. YOSHIDA ET AL.: "synthesis of polystyrene having an aminoxy terminal by the reactions of living polystyrene with an oxoaminium salt and with the corresponding nitroxyl radical" see the whole document ---	1-7
X	US 4 581 429 A (D. SOLOMON ET AL.) 8 April 1986 cited in the application see the structure 35 see claim 1; example 37 ---	1-7 -/-

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

- \*A\* document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

25 April 1997

Date of mailing of the international search report

16.05.97

## Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

## Authorized officer

Glikman, J-F

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/00279

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A,P	US 5 552 502 A (P. ODELL ET AL.) 3 September 1996 see column 18, line 62 - column 19, line 53; example 6 ---	1
A	US 5 412 047 A (M. GEORGES ET AL.) 2 May 1995 cited in the application ---	1
A	US 5 322 912 A (M. GEORGES ET AL.) 21 June 1994 cited in the application -----	1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/00279

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4581429 A	08-04-86	AU 571240 B DE 3486145 A EP 0135280 A JP 1797643 C JP 5006537 B JP 60089452 A AU 3037884 A	14-04-88 17-06-93 27-03-85 28-10-93 26-01-93 20-05-85 17-01-85
US 5552502 A	03-09-96	NONE	
US 5412047 A	02-05-95	AU 2469195 A CA 2187754 A EP 0759039 A WO 9531484 A	05-12-95 23-11-95 26-02-97 23-11-95
US 5322912 A	21-06-94	AU 5295593 A BR 9305751 A CA 2126670 A CN 1087349 A EP 0621878 A JP 6199916 A WO 9411412 A US 5401804 A US 5549998 A	08-06-94 28-01-97 26-05-94 01-06-94 02-11-94 19-07-94 26-05-94 28-03-95 27-08-96

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 97/00279

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C08F293/00 B29D7/00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole )  
IPK 6 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>MACROMOLECULES, Bd. 27, Nr. 12, 1994, Seiten 313119-3124, XP002030237 E. YOSHIDA ET AL.: "synthesis of polystyrene having an aminoxy terminal by the reactions of living polystyrene with an oxoaminium salt and with the corresponding nitroxyl radical" siehe das ganze Dokument</p> <p>---</p> <p>US 4 581 429 A (D. SOLOMON ET AL.) 8.April 1986 in der Anmeldung erwähnt siehe die Struktur 35 siehe Anspruch 1; Beispiel 37</p> <p>---</p> <p>-/-</p>	1-7
X		1-7

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,

eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

25.April 1997

16.05.97

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentamt 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Glikman, J-F

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 97/00279

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A,P	US 5 552 502 A (P. ODELL ET AL.) 3.September 1996 siehe Spalte 18, Zeile 62 - Spalte 19, Zeile 53; Beispiel 6 ---	1
A	US 5 412 047 A (M. GEORGES ET AL.) 2.Mai 1995 in der Anmeldung erwähnt ---	1
A	US 5 322 912 A (M. GEORGES ET AL.) 21.Juni 1994 in der Anmeldung erwähnt -----	1

1

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. nationales Aktenzeichen  
PCT/EP 97/00279

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4581429 A	08-04-86	AU 571240 B DE 3486145 A EP 0135280 A JP 1797643 C JP 5006537 B JP 60089452 A AU 3037884 A	14-04-88 17-06-93 27-03-85 28-10-93 26-01-93 20-05-85 17-01-85
US 5552502 A	03-09-96	KEINE	
US 5412047 A	02-05-95	AU 2469195 A CA 2187754 A EP 0759039 A WO 9531484 A	05-12-95 23-11-95 26-02-97 23-11-95
US 5322912 A	21-06-94	AU 5295593 A BR 9305751 A CA 2126670 A CN 1087349 A EP 0621878 A JP 6199916 A WO 9411412 A US 5401804 A US 5549998 A	08-06-94 28-01-97 26-05-94 01-06-94 02-11-94 19-07-94 26-05-94 28-03-95 27-08-96

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT OR DRAWING
- BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- GRAY SCALE DOCUMENTS
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**  
**As rescanning documents *will not* correct images**  
**problems checked, please do not report the**  
**problems to the IFW Image Problem Mailbox**